

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 791 618 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 5/04**
// C08L77:02

(21) Anmeldenummer: 97101003.8

(22) Anmeldetag: 23.01.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: 25.01.1996 DE 19602638

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Schmid, Eduard, Dr. sc. nat.**
7402 Bonaduz (CH)

• **Eder, Roman**
70794 Filderstadt (DE)
• **Wild, Urs**
7013 Domat/Ems (CH)

(74) Vertreter: **Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH**
c/o OK pat AG,
Patente Marken Lizenzen,
Hinterbergstrasse 36,
Postfach 5254
6330 Cham (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit Polylactam-Matrix**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit einer Matrix aus einem, durch die aktivierte anionische Polymerisation hergestellten Polylactam angeboten.

EP 0 791 618 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen durch die aktivierte anionische Polymerisation bestehend aus einer ein Verstärkungsfasergebilde umschliessenden Matrix aus Polylactam.

Pultrusionsprofile, Organobleche, Hohlkörper und Behälter sowie Halbzeuge mit faserverstärkten Geflechten, Gelegen, Faser- oder Filament-Geweben und Rovings und einer Duroplast-Matrix, zum Beispiel aus Polyester- oder Epoxid-Harz haben in einem wachsenden Markt vielfältige Anwendungen gefunden.

Solche Verbundkörper mit einer, die textile Verstärkung vollständig umschliessenden Matrix, zeichnen sich durch gute Dimensionsstabilität und unter Feuchtigkeitseinfluss weitgehend konstante Eigenschaften, eine hohe Beständigkeit gegen wässrige Systeme, Fette, Öle, Treibstoffe und Alkohole aus, widerstehen Umwelteinflüssen und sind auch hinreichend thermisch beständig.

Grundprinzip für die Herstellung ist dabei eine möglichst einwandfreie Imprägnation der textilen Verstärkungsgebilde mit einer hochfliessfähigen Schmelze mit anschliessender Formgebung und Aushärtung, vorzugsweise unter Hitze- und Druckeinwirkung. Die vielfach notwendige Nachverformung ist für eine Duroplast-Matrix allerdings nicht möglich.

Für die Herstellung von Verbundwerkstoffen mit thermoplastischer Matrix erweist sich deren hohe Schmelzeviskosität für die vollständige Benetzung und Imprägnation der Verstärkungsgebilde als sehr schwierig.

Trotz Hitze- und Druckeinwirkung werden die Verstärkungsfasern meist ungenügend umschlossen und Gaseinschlüsse nicht vollständig beseitigt.

Ein Verfahren zur Herstellung von füllstoffhaltigen Guss-Formkörpern aus anionisch polymerisiertem Lactam, speziell von Lactam-6 wird in der **DE-A-28 01 990** beschrieben. Die der Lactamschmelze zugemischten Füllstoffe sollen den für Gusspolyamiden bekannten, störenden grossen Schwund der Formkörper reduzieren. Die aktivierte anionisch katalysierte Lactam-Polymerisation wird darin jedoch gemäss altbekanntem Stand der Technik unter Verwendung von zwei getrennten Laktamschmelzen durchgeführt, von denen die eine den Katalysator und die andere den Aktivator enthält.

Es bestand daher die Aufgabe, ein technisch einfaches und sicheres Verfahren zur Herstellung von verstärkten, thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit einer Polylactam-Matrix mit konstanten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit einer die Verstärkungsfasergebilde umschliessenden Matrix aus Polylactam mit den kennzeichnenden Merkmalen gemäss Anspruch 1 und die so herstellbaren Verbundwerkstoffe gemäss Anspruch 11 gelöst.

Sie wird insbesondere gelöst durch ein Verfahren, in dem eine aktivator- und katalysatorhaltige Lactamschmelze im noch niederviskosen Zustand zu Beginn der aktivierten anionischen Lactampolymerisation die Verstärkungsfasergebilde durchdringt und vollständig umschliesst und später, im polymerisierten und festen Zustand die thermoplastische Matrix des Verbundwerkstoffes bildet und dadurch dessen Nachverformbarkeit ermöglicht.

Dabei ist die katalytisch aktivierte Lactamschmelze aus Lactam und 0,5 bis 15 Gew.-Teilen eines Flüssigsystems hergestellt, das gleichzeitig den Aktivator und den Katalysator gelöst enthält.

Das Flüssigsystem besteht im wesentlichen aus

a) 30 bis 80 Gew.-Teilen

a1) mindestens einer N-substituierten Carbonsäureamid-Verbindung und/oder

a2) mindestens einer N,N'-disubstituierten Harnstoff-Verbindung,

die wahlweise beide einen durch ihre Substituenten gebildeten heterocyclischen Ring enthalten, als Lösungsmittel,

b) 5 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkali-Lactamats als Katalysator,

c) 5 bis 40 Gew.-Teilen mindestens einer, die alkalische Lactampolymerisation aktivierenden Verbindung,

wobei sich a), b) und c) zu 100 Gew.-Teilen ergänzen, und wahlweise zusätzlich aus

d) verarbeitungs- und/oder eigenschaftsbedingten Additiven,

welche die Polymerisation nicht oder aber gezielt beeinflussen und mit den Komponenten a), b) und c) verträglich sind.

N,N'-disubstituierte Harnstoff-Verbindungen a2) sind bekannte Verbindungen und beispielsweise in der BASF-Firmenschrift „BASF-Zwischenprodukte 1993“ beschrieben.

Ebenfalls geeignete N-substituierte Carbonsäureamid-Verbindungen a1) und Lactamate b) sind in der **US-PS 3,575,938** beschrieben.

Bevorzugte aktivierende Verbindungen c) sind verkappte, bevorzugt mit Lactam oder Hydroxi-Fettalkyloxazolin verkappte Isocyanate und Polyisocyanate, Carbodiimide und Polycarbodiimide.

Bevorzugt eingesetzte Lactame sind Caprolactam, Önantholactam, Laurinlactam und ihre Gemische.

Als Verstärkungsfasergebilde werden eingesetzt: Gewirke, Gewebe, Geflechte, Gestricke, Gesticke, Gelege, Vliese, Faserkabel und Rovings Glas-, Mineral-, Asbest-, Aramid- und Kohlefasern, welche weitestgehend von Feuchtigkeit befreit sein müssen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zeichnet sich durch folgende wesentliche Vorteile aus:

- Es kann von einer reinen, trockenen Lactamschmelze, die keinen Alterungsproblemen unterworfen ist, ausgegangen werden,
- Das eingesetzte Flüssigsystem, welches sowohl Aktivator als auch Katalysator enthält, besitzt eine hohe Lagerstabilität und ist bei erhöhten Temperaturen und auch bei Raumtemperatur gut dosierbar und wird dem Lactam erst unmittelbar vor Beginn der Polymerisationsreaktion zugesetzt.
- Die rasch ausgelöste aktivierte anionische Lactampolymerisation ist reproduzier- und über Temperatur und die Aktivator/Katalysator-Konzentration des Flüssigsystems in ihrer Geschwindigkeit steuerbar.
- Die bei Polymerisationsbeginn noch niederviskose Lactamschmelze benetzt und durchdringt die Verstärkungsfasergebilde gut, so dass Störstellen durch Gaseinschlüsse oder geschädigte Verstärkungsfasern weitgehend vermieden werden.

Das ist besonders für Gebilde mit einem hohen Volumenanteil an enggepackten Verstärkungsfasern, wie die beanspruchten Gewirke, Gewebe, Geflechte, Gestricke, Gelege und Vliese, aber auch für kompakte Faserstränge, -Kabel und -Rovings sehr vorteilhaft.

Es lassen sich so Verbundwerkstoffe mit einem hohen Volumenanteil an einwandfrei in die Matrix eingebundenen Verstärkungsfasergebilden herstellen.

Besonders vorteilhaft lässt sich das erfindungsgemässe Verfahren für die kontinuierliche Herstellung von Verbundwerkstoffen einsetzen.

Im Gegensatz dazu sind für Verbundwerkstoffe nach dem Stand der Technik, die mit polymerer, hochviskoser Polyamidschmelze hergestellt werden, in der Regel hoher Druck, hohe Temperaturen und deutlich längere Verfahrenszeiten nötig, die alle die Gefahr von Schädigungen im Verbundwerkstoff erhöhen.

Im erfindungsgemässen Verfahren ist die volumenkonstante Zudosierung und Durchmischung des Flüssigsystems mit der niederviskosen Lactamschmelze leicht durchführbar.

Die Zugabe der Additive kann wahlweise direkt in die Lactamschmelze, zusammen mit dem Flüssigsystem und/oder direkt in die aktivierte, bevorzugt noch niederviskose Schmelze erfolgen.

Für kontinuierliche Verfahrensvarianten eignen sich dazu sog. Static-Mixer, beispielsweise solche der Fa. Sulzer, Winterthur (CH) oder bewegte Mischköpfe, beispielsweise solche der Fa. Dosiplast, Balzers (FL).

Die Polymerisation wird in bevorzugter Weise durch die Konzentration von Aktivator und Katalysator im Flüssigsystem, die Art des Aktivators und die Reaktionstemperatur gesteuert.

Dabei wird zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit die Reaktionstemperatur maximal auf 300°C erhöht.

In bevorzugten Verfahrensvarianten erfolgt die

Formgebung kontinuierlich.

Dabei ist das Pultrusionsverfahren für Profile, Platten und Rohre besonders bevorzugt.

In besonderen Verfahrensvarianten erfolgt die Polymerisation mindestens teilweise während der Formgebung.

Die Verbundwerkstoffe können thermisch nachgeformt, miteinander oder mit anderen Teilen aus derselben oder ähnlicher, verträglicher Matrix verbunden, z.B. thermisch verschweisst und dadurch einer vielfältigen Formgebung unterworfen werden.

Die erfindungsgemässen Verbundwerkstoffe werden vorteilhaft als Formkörper eingesetzt. Dabei sind Profile für Kabel- und Leitungsabdeckungen, Strukturprofile für die Leichtbauweise, Rahmenelemente von Steuerkästen, Apparaten und Maschinen bevorzugt.

Plattenförmige Elemente können vorteilhaft unter Mitverwendung beheizter Presswalzen hergestellt werden.

Eine bevorzugte Variante des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Herstellung von langfaserverstärktem Granulat, das aufgrund der thermoplastischen Matrix z.B. im Spritzguss- oder im Extrusions-Verfahren weiter verarbeitet werden kann. Wird dabei unter weitgehender Vermeidung von Faserschädigung, z.B. durch Scherung gearbeitet, so resultieren Formkörper mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften.

Auch für das sogenannte Resin-Transfer-Moulding-Verfahren und das Rotationsguss-Verfahren, bevorzugt unter Verwendung von verstärkenden Fasergebilden, ist das erfindungsgemässe Verfahren hervorragend geeignet.

Bevorzugte Nachverformungen unter mindestens teil- oder abschnittweiser Druck-, Vakuum oder Wärme- einwirkung auf die Formkörper, wahlweise bis zum oder über den Schmelzpunkt der Matrix, sind z.B. Falzen, 3-dimensionale Formgebung durch Pressen oder Schweißen.

Die Erfindung schliesst auch die Verbundwerkstoffe, die nach dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbar sind, ein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen durch die aktivierte anionische Polymerisation bestehend aus einer ein Verstärkungsfasergebilde umschliessenden Matrix aus Polylactam, **dadurch gekennzeichnet, dass** man zur Auslösung der anionischen Polymerisation ein lagerstabiles Flüssigsystem, welches zugleich Katalysator und Aktivator sowie wahlweise Additive enthält, zu einer wasserfreien Lactam-Schmelze zudosiert und mit dieser homogen vermischt, nachfolgend, unter Temperaturführung, das so aktivierte Lactam im niederviskosen Zustand zu Beginn der Polymerisation das Verstärkungsfasergebilde vollständig durchdringt und umschliesst, wonach Weiterpolymerisation und Formgebung erfolgen, der

sich eine Nachverformung und/oder thermische Nachbehandlung anschliessen kann.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Polylactam Polycaprolactam, Polyönantholactam, Polylaurinlactam oder ihr Gemisch ist. 5
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Verstärkungfasergebilde ausgewählt ist aus der Gruppe Faserkabel, Roving, Gewebe, Gewirke, Gestricke, Gestricke, Gelege und Geflechte oder Kombinationen davon. 10
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Verstärkungsfasern aus der Gruppe Glas-, Mineral-, Asbest-, Aramid- und Kohlefasern ausgewählt sind. 15 20
5. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
das Flüssigsystem im wesentlichen besteht aus: 25
 - a) 30 bis 80 Gew.-Teilen
 - a1) mindestens einer N-substituierten Carbonsäureamid-Verbindung und/oder 30
 - a2) mindestens einer N,N'-disubstituierten Harnstoff-Verbindung,
 - die wahlweise beide einen durch ihre Substituenten gebildeten heterocyclischen Ring enthalten, als Lösungsmittel, 35
 - b) 5 bis 40 Gew.-Teilen mindestens eines Alkali- oder Erdalkali-Lactamats als Katalysator,
 - c) 5 bis 40 Gew.-Teilen mindestens einer die anionische Lactampolymerisation aktivierenden Verbindung, 40
 - besteht, wobei sich a), b) und c) zu 100 Teilen ergänzen
 - und das zusätzlich wahlweise 45
 - d) verarbeitungs- oder anwendungsbedingte Additive, die die Polymerisation nicht oder aber gezielt beeinflussen und mit den Komponenten a), b) und c) verträglich sind, enthält. 50
6. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Polymerisation in ihrem Verlauf durch die Aktivator/Katalysator-Konzentration im Flüssigsystem, die Art des Aktivators und die Temperaturführung gesteuert wird. 55
7. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprü-

che,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Polymerisation nach der Durchdringung des Fasergebildes bei einer Temperaturführung, die 300°C nicht übersteigt, durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Formgebung kontinuierlich in einem Werkzeug unter Bildung von Profilen, Platten, Rohren oder der Bildung kompakter, granulierbarer Strangprofile erfolgt.
9. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Formgebung durch ein Resin-Transfer-Molding-Verfahren oder im Rotationsguss Verfahren erfolgt.
10. Verfahren nach einem der voranstehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Nachverformung, unter Wärme- und/oder Druck- beziehungsweise Vakuum-Einwirkung erfolgt.
11. Verbundwerkstoffe, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 791 618 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int. Cl.⁶: **C08J 5/04**, C08J 5/24
// C08L77:02

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(21) Anmeldenummer: **97101003.8**

(22) Anmeldetag: **23.01.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(30) Priorität: **25.01.1996 DE 19602638**

(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
8002 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Schmid, Eduard, Dr. sc. nat.**
7402 Bonaduz (CH)

• **Eder, Roman**
70794 Filderstadt (DE)
• **Wild, Urs**
7013 Domat/Ems (CH)

(74) Vertreter:
Hotz, Klaus, Dipl.-El.-Ing./ETH
c/o OK pat AG,
Patente Marken Lizenzen,
Hinterbergstrasse 36,
Postfach 5254
6330 Cham (CH)

(54) **Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit Polylactam-Matrix**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von thermisch nachverformbaren Verbundwerkstoffen mit einer Matrix aus einem, durch die aktivierte anionische Polymerisation hergestellten Polylactam angeboten.

EP 0 791 618 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 1003

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	DE 40 33 414 A (BAYER AG) * Ansprüche: Beispiele 5-7 *	1	C08J5/04 C08J5/24 //C08L77:02
A	CH 432 828 A (BAYER) * Ansprüche *	1	
A	DE 43 28 882 A (BAYER AG) * Ansprüche *	1	
A	US 3 562 221 A (STEINHOFFER ADOLF ET AL) * Ansprüche: Beispiel 6 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C08J C08G

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Rechtsanwalt	Abschlußdatum der Recherche	Erfinder
DEN HAAG	30. Januar 1998	Deraedt, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
<ul style="list-style-type: none"> 1. von besonderer Bedeutung (wenn vorhanden) 2. von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie 3. technologischer Hintergrund 4. wissenschaftliche Offenbarung 5. Zwischenliteratur 		
<ul style="list-style-type: none"> 6. der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze 7. älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 8. in der Anmeldung angeführtes Dokument 9. aus anderen Quellen angeführtes Dokument 10. Mitglied der gleichen Patentfamilie übereinstimmendes Dokument 		